

На правах рукописи

Хмара Екатерина Фёдоровна

**N,O- И N-ПОЛИДЕНТАТНЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ
ТРИФТОРМЕТИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИ- И ТЕТРАКЕТОНОВ
И ИХ КОМПЛЕКСЫ С *d*-МЕТАЛЛАМИ**

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте органического синтеза
имени И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Филякова Вера Ивановна

Научный консультант:

доктор химических наук

Сидоров Алексей Анатольевич

(Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва)

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Кукушкин Вадим Юрьевич

(Санкт-Петербургский государственный
университет, г. Санкт-Петербург)

доктор химических наук

Первова Инна Геннадьевна

(Уральский государственный лесотехнический
университет, г. Екатеринбург)

Ведущая организация:

Институт «Международный томографический
центр» СО РАН (г. Новосибирск)

Защита состоится «7» июня 2010 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета
Д 212.285.08 в ГОУ ВПО "Уральский государственный технический университет – УПИ имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина" по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, третий
учебный корпус УГТУ-УПИ, аудитория Х-420.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу:
620002, г. Екатеринбург, К-2, ГОУ ВПО «Уральский государственный технический универси-
тет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Ученому секретарю совета Уни-
верситета, тел. (343) 375-45-74, факс (343) 374-04-58. E-mail: efkhmara@ios.uran.ru,
orgchem@mail.ustu.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГТУ-УПИ.

Автореферат разослан «6» мая 2010 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, с.н.с.

Поспелова Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Фторированные соединения с 1,3-дикарбонильными фрагментами и их многочисленные производные, включая гетероциклы, проявляют уникальный комплекс свойств. Это обусловлено специфическим сочетанием электронных и стерических факторов атомов фтора и, как следствие, неожиданными аспектами реакционной способности фторсодержащих соединений. В последние годы фторированные 1,3-дикетоны, их аза-аналоги (енаминокетоны) и аза-гетероциклы на их основе все шире используются в качестве лигандов для направленного дизайна координационных соединений, обладающих ценными магнитными, оптическими, каталитическими и биологическими свойствами. Наличие фторированных заместителей повышает летучесть и стабильность лигандов и комплексов, снижает их склонность к полимеризации. Повышаются как кислотность исходных лигандов, так и льюисовская кислотность самих комплексов, в некоторых случаях проявляются специфические межмолекулярные взаимодействия с участием атомов фтора. Отмеченные изменения оказываются необычайно полезными для создания новых координационных соединений и материалов.

Ценность фторсодержащих 1,3-дикетонов как эффективных комплексообразователей и реагентов с широкими синтетическими возможностями общеизвестна. Однако крайне мало работ посвящено синтезу и изучению комплексообразующих свойств производных фторированных 1,3-дикетонов и тетракетонов – енаминокетонов и аза-гетероциклов. Препятствием к осуществлению таких исследований является доступность соответствующих лигандов.

Цель работы. Разработка методов синтеза и исследование комплексообразующих свойств N,O- и N-полидентатных лигандов на основе трифторметилсодержащих ди- и тетракетонов: енаминокетонов, 2-(пиразол-3-ил)- и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов.

Работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ ИОС имени И.Я. Постовского УрО РАН по темам: «Развитие теоретических и экспериментальных подходов к конструированию гетероциклических и открыто-цепных систем, обладающих свойствами, пригодными для создания лекарственных препаратов и материалов для техники» (гос. регистрация № 01.2.00 950738) и «Дизайн металлокомплексов и их супрамолекулярных ансамблей, исследование магнитных, электронных и оптических свойств» (гос. регистрация № 01.2.00 950740).

Научная новизна. На основе фторированных 1,3-дикетонов разработаны эффективные методы синтеза енаминокетонов, содержащих у атома азота заместители, увеличивающие цепь сопряжения и создающие дополнительные возможности для координации ионов металлов. Впервые получены енаминокетоны, содержащие у атома азота заместители с тройными связями - 4-(3-этинилфениламино)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он и 1,1,1-трифтор-(4-проп-2-иниламино)пент-3-ен-2-он. Установлено, что взаимодействие 1,1,1-трифторпентан-2,4-диона или 1,1,1-трифтор-4-метоксипент-3-ен-2-она с диаминамалеонитрилом не зависит от мольных соотношений реагентов и приводит к продукту конденсации только по одной аминогруппе диаминамалеонитрила.

Разработаны методы направленного синтеза фторалкилсодержащих три- и тетрадентатных 1,3-енаминокетонов с N,N'-ареновым спейсером на основе 1,3-дикетонов. Выявлено необычное направление взаимодействия 1,3-дикетонов с 1,2-диаминоаренами в присутствии триэтилбората: конденсация двух молекул 1,3-дикетона и молекулы 1,2-диаминоарена с последующим формированием пиридинового цикла.

Впервые получены и охарактеризованы (ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F –спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия и PCA) Ni(II), Cu(II), Pd(II), Zn(II) комплексы тетрадентатных 1,3-енаминокетонов с N,N'-ареновым спейсером. Показано, что комплексы Ni(II), Cu(II), Pd(II) 1,2-бис(5,5,5-трифтор-4-оксопент-2-ен-2-амино)бензола имеют схожую геометрию и находятся в иминоенолятной форме.

На основе фторсодержащих бис(1,3-дикетонов) получены новые фторсодержащие гетероциклические N-донорные полидентатные лиганды: 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин и 2,6-бис(1-фенил-5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин. Исследованы координационные возможности 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина при комплексообразовании с ионами Ni(II), Cu(II), Pd(II), Co(II), Zn(II), Rh(II):

- Выявлены факторы, влияющие на образование комплексов Ni(II) и Cu(II) разной ядерности,
- Установлено, что 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин с ионами Ni(II), Cu(II) и Pd(II) образует изоструктурные макроциклические четырехъядерные комплексы с плоско-квадратным окружением иона металла.
- Показано, что четырехъядерный медный комплекс 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина разрушается под действием органических N-донорных ионогенных и неионогенных лигандов с образованием новых комплексов.

Установлены основные закономерности электрохимического и магнитного поведения большинства полученных Ni(II) и Cu(II) комплексов.

Практическая значимость работы. Разработаны методы направленного синтеза новых би-, три- и тетрадентатных фторированных 1,3-енаминокетонов на основе 1,3-дикетонов.

Оптимизирована методика синтеза 2,6-бис(4,4,4-трифторбут-1,3-дион-1-ил)пиридина, позволяющая получать целевой продукт с выходом ~ 90 %. На его основе получены новые фторсодержащие гетероциклические N-донорные полидентатные лиганды пинцерного типа: 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин и 2,6-бис(1-фенил-5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин.

Показано, что трансформации нового четырехъядерного медного комплекса 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина под действием различных N-донорных лигандов и солей металлов являются эффективным путем формирования новых разнолигандных и гетерометаллических комплексов.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статей, 4 из которых - в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 15 тезисов международных и всероссийских конференций.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, 3 глав исследований автора, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 186 страницах текста, содержит 127 рисунков, 25 схем, 58 таблиц. Список литературы включает 187 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов, в том числе - на собственные работы автора.

Идентификация продуктов реакций. Строение полученных в работе соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F , ^{13}C спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

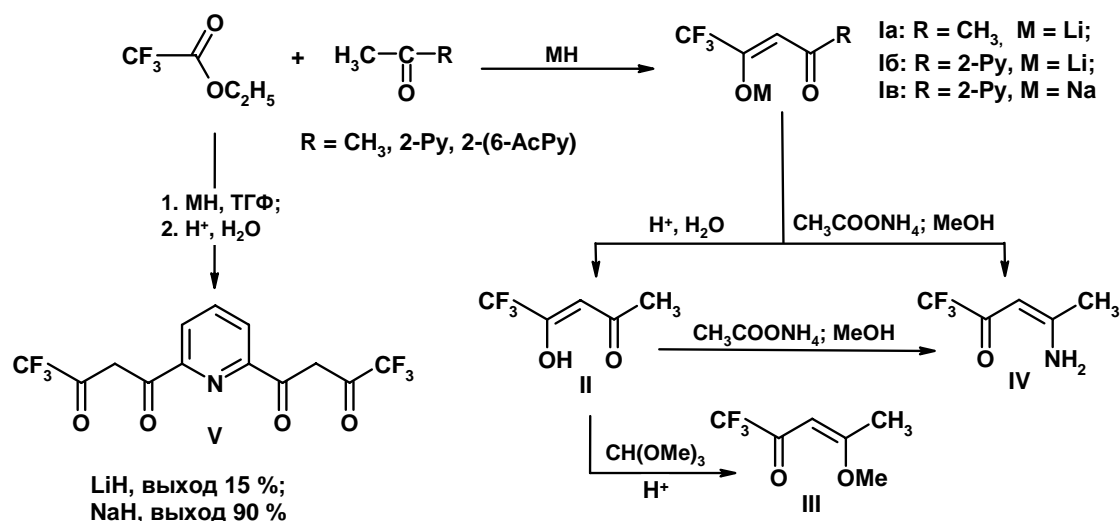
В литературном обзоре (глава 1) проведен анализ имеющихся сведений по синтезу и строению тетрадентатных N_2O_2 (оснований Шиффа с N,N'-фениленовым спейсером) и N-полидентатных (N-незамещенных производных 2-(пиразол-3-ил)- и 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов) лигандов и их комплексов с d-металлами.

Глава 2. Результаты и обсуждения.

2.1. Синтез и структура N,O- и N-полидентатных лигандов на основе фторсодержащих ди- и тетракетонов

Синтез лигандов, представленных в работе, осуществлен на основе продуктов конденсаций этилтрифторацетата с метилкетонами, а именно: (1,1,1-трифторпентан-2,4-дионата) лития **Ia**, 4,4,4-трифтор-1-(пиридин-2-ил)бутан-1,3-дионата) лития **Iб**, 4,4,4-трифтор-1-(пиридин-2-ил)бутан-1,3-дионата) натрия **Iв** и 1,1,1-трифторпентан-2,4-диона **II**. Использование гидрида лития в конденсации 2,6-диацетилпиридина и этилтрифторацетата приводит к 2,6-бис(4,4,4-трифторбут-1,3-дион-1-ил)пиридину **V** с выходом ~ 15 %. Мы вовлекли в рассматриваемую конденсацию гидрид натрия, что позволило значительно повысить выход целевого соединения **V** (до 90 %). 1,1,1-Трифтор-4-метокси-пент-3-ен-2-он **III** получен реакцией 1,3-дикетона **II** с триметилортоформиатом, а 4-амино-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он **IV** - исходя из дикетоната лития **Ia** или 1,3-дикетона **II** известными методами (схема 2.1).

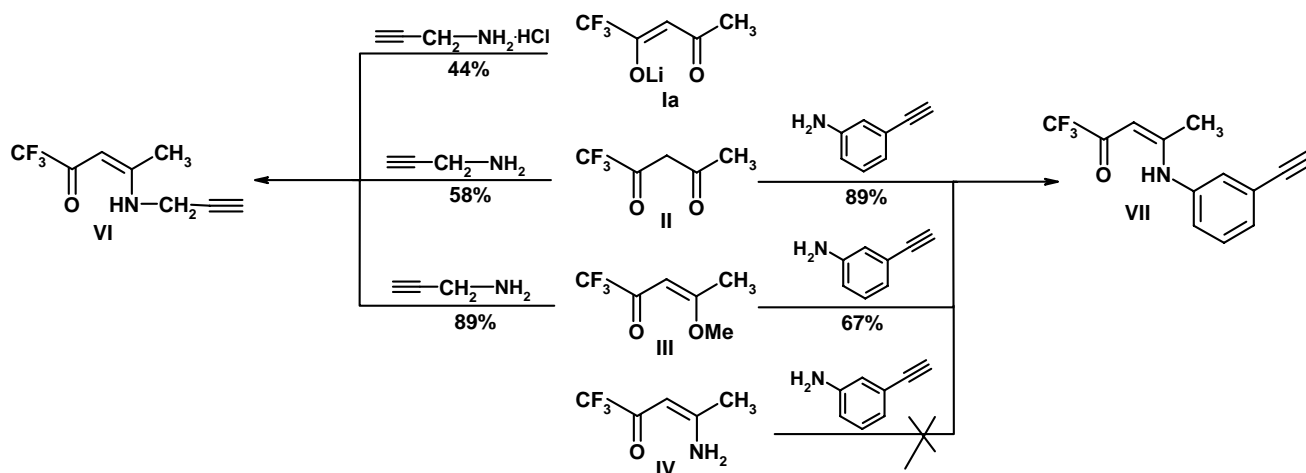
Схема 2.1.



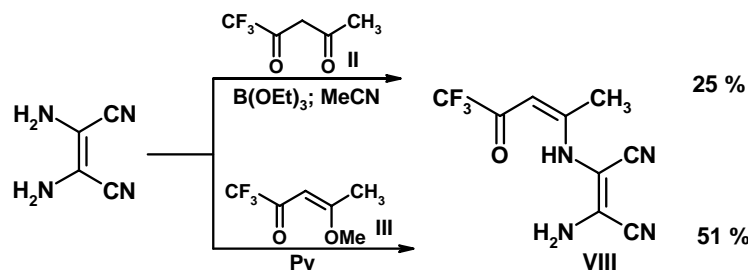
2.1.1. Новые фторалкилсодержащие енаминокетоны

Нами осуществлен синтез трифторметильных енаминокетонов (ЕК), содержащих у атома азота заместители, увеличивающие цепь сопряжения и создающие дополнительные возможности для координации ионов металлов. Впервые получены фторированные ЕК, содержащие у атома азота заместители с тройными связями: 1,1,1-трифтор-4-(проп-2-инил-1-амино)пент-3-ен-2-он **VI** и 4-(3-этинилфениламино)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-он **VII**. Каждый из указанных ЕК получен несколькими способами, исходя из **Ia**, **II**, **III** и соответствующего амина или его гидрохлорида (Схема 2.2).

Схема 2.2.

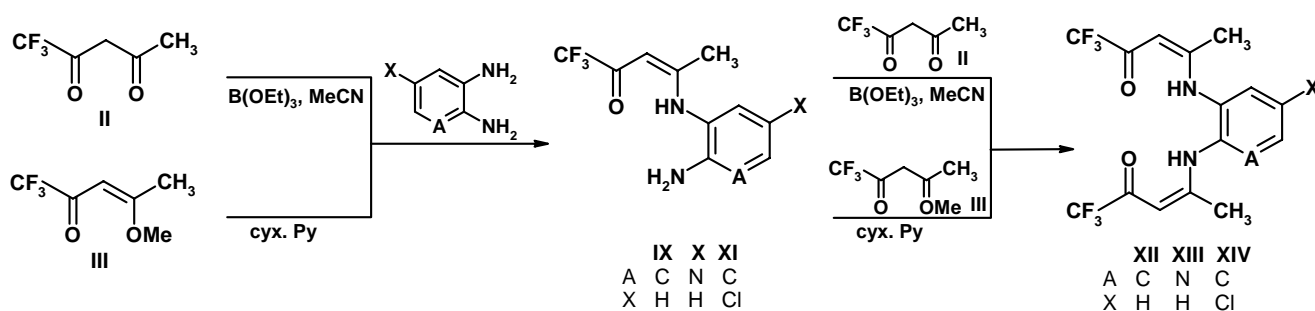


Три- и тетрадентатные ЕК **VIII-XIV** получены взаимодействием **II** или **III** с соответствующими вицинальными диаминами (схемы 2.3, 2.4). Реакции **II** или **III** с диаминамалеонитрилом независимо от мольных соотношений (1:1 или 2:1) приводят к продукту конденсации только по одной аминогруппе диаминамалеонитрила с образованием тридентатного лиганда **VIII** (схема 2.3). Это может быть связано со значительным понижением нуклеофильности второй NH_2 -группы за счет присутствия в молекуле **VIII** двух циано-групп и енаминокетонного фрагмента, обладающих акцепторными свойствами.

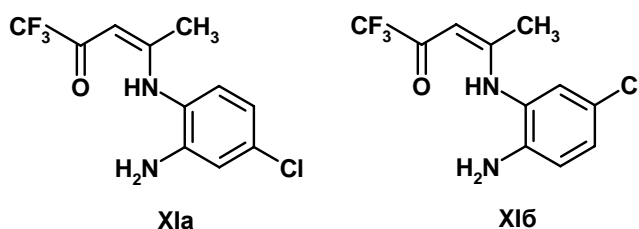


Конденсация фторалкилсодержащих несимметричных 1,3-дикетонов с 1,2-диаминоаренами обычно приводит к сложным смесям 3*H*-1,5-бензо[*b*]дiazепинов, тридентатных енаминокетонов и 2-замещенных бензимидазолов. Мы установили, что использование 1,3-дикетона в сочетании с эквивалентным количеством триэтилбората при проведении этих конденсаций приводит к тридентатным ЕК **IX-XI** (при соотношении исходных реагентов 1:1) или к тетрадентатным бис(ЕК) **XII-XIV** (при 2-кратном избытке **II**). Аналогичные продукты получены реакцией метоксиенона **III** с 1,2-диаминоаренами (схема 2.4).

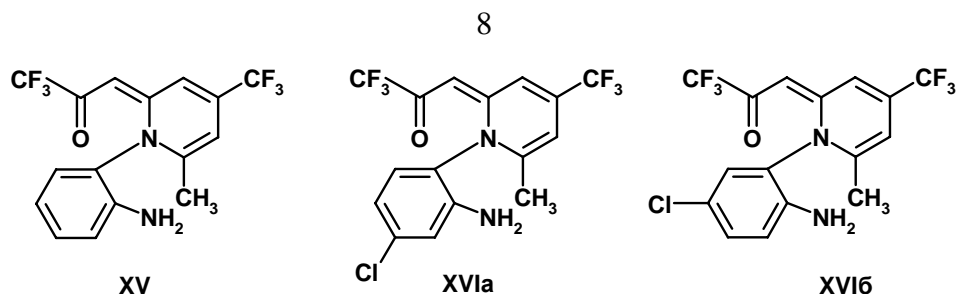
Схема 2.4.



Реакция дикетона **II** с 4-хлор-1,2-диаминобензолом приводит к образованию смеси изомеров 4-(2-амино-4-хлорфениламино)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-она **XIa** и 4-(2-амино-5-хлорфениламино)-1,1,1-трифторпент-3-ен-2-она **XIб** в соотношении 60:40. Использование вместо **II** метоксиенона **III** и понижение температуры реакции (-20°C) позволяет повысить содержание изомера **XIa** до 80 %.



Взаимодействие дикетона **II** в сочетании с эквивалентным количеством триэтилбората с 1,2-диаминоаренами сопровождается образованием циклических соединений (**XV**, смеси изомеров **XVIa,б**), формирование которых, по-видимому, обусловлено конденсацией по терминальной метильной группе образовавшегося тридентатного ЕК (**IX, XIa,б**) с еще одной молекулой дикетона **II** и последующей циклизацией.



Полное и однозначное отнесение сигналов в спектрах ^1H , ^{19}F и ^{13}C соединения **XV** выполнено на основе экспериментов двойного резонанса $^1\text{H}\{^{19}\text{F}\}$ и $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ и данных двумерных экспериментов 2D ^1H - ^{13}C HSQC, HMBC и ^1H - ^1H NOESY.

Выходы соединений **VI-XIV** по двум методам (с учетом стадии получения метоксиенона **III** из дикетона **II**) во многих случаях сопоставимы, а в ряде случаев использование 1,3-дикетона в сочетании с эквивалентным количеством триэтилбората приводит к лучшим результатам (табл. 2.1).

Таблица 2.1.

Выходы соединений **VI-XIV**.

Исходное карбонильное соединение	Выход, %								
	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
Дикетон II (+ $\text{B}(\text{OEt})_3$)	58	89	25	77	38	74	27	12	15
Метоксиенон III	89	67	51	83	58	70	86	13	60
Метоксиенон III *	49	37	28	46	32	39	47	7	33

*выход соединений **VI-XIV** с учетом стадии получения **III** из дикетона **II** (55 %).

По данным РСА енаминокетонный фрагмент 1,2-бис(5,5,5-трифтор-4-оксопент-2-ен-2-амино)бензола **XII** почти плоский ($\Delta_{\text{max}} = 0.033 \text{ \AA}$) и имеет *U*-конфигурацию, что обусловлено сопряжением во фрагменте $\text{O1}=\text{C6}-\text{C5}=\text{C4}$ и наличием ВМВС $\text{NH1}\cdots\text{O1}$ $1.99(2) \text{ \AA}$ ($\text{N1}-\text{H1}$ $0.80(1) \text{ \AA}$, $\text{N1}\cdots\text{O1}$ $2.678(2) \text{ \AA}$, угол N1H1O1 $143.1(1)^\circ$, рис. 2.1). Молекулярная упаковка соединения **XII** характеризуется наличием укороченных межмолекулярных полярных контактов олефиновых протонов с атомами кислорода карбонильных групп ($\text{H5}\cdots\text{O1}$ $2.48(1) \text{ \AA}$) посредством которых молекулы лиганда выстраиваются в виде цепей вдоль оси *c* (рис. 2.2).

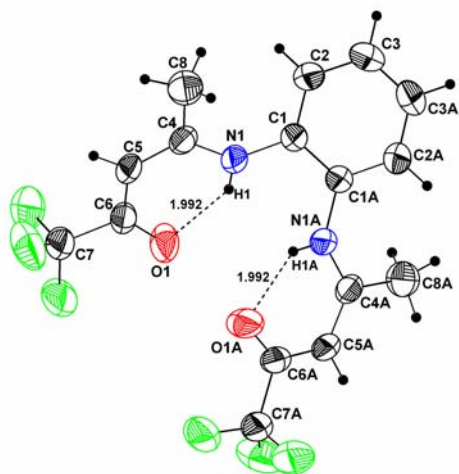


Рис. 2.1. Структура **XII** по данным РСА.

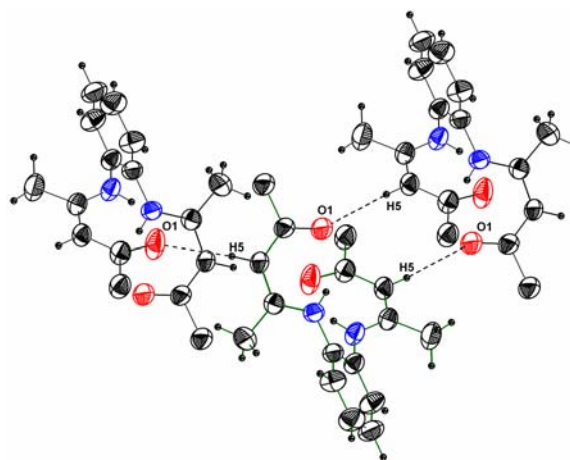


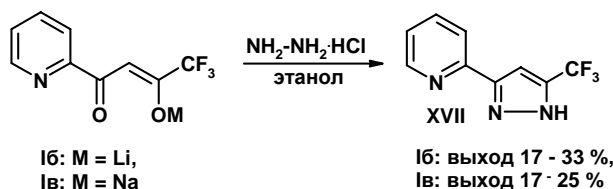
Рис. 2.2. Короткие контакты в структуре лиганда **XII** (атомы фтора не показаны).

2.1.2. Синтез фторсодержащих гетероциклических ансамблей –

N-донорных полидентатных лигандов

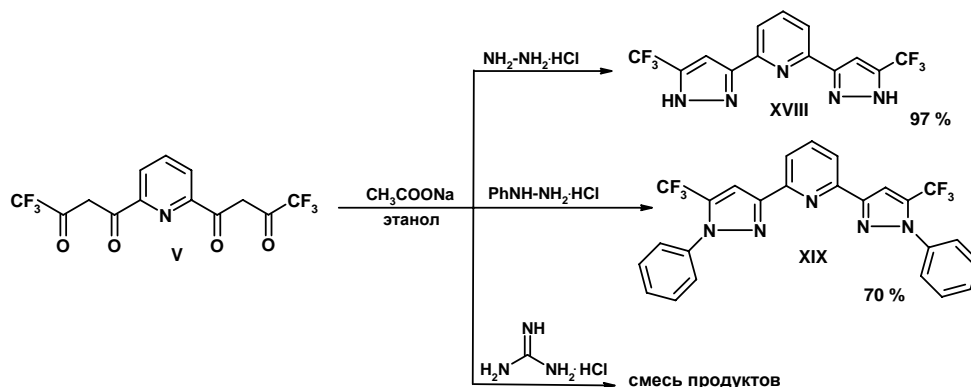
Конденсацией дикетонатов лития **Iб** и натрия **Iв** с гидрохлоридом гидразина получен и охарактеризован данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C -спектроскопии 2-(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридин **XVII** (схемы 2.1, 2.5).

Схема 2.5.



Взаимодействием тетракетона **V** с гидрохлоридами гидразина и фенилгидразина впервые получены фторсодержащие гетероциклические системы: 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин **XVIII** и 2,6-бис(1-фенил-5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин **XIX** (схемы 2.1, 2.6). В реакции **V** с гидрохлоридом фенилгидразина по данным ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии образуется смесь двух изомеров, перекристаллизация которой из этанола приводит к соединению **XIX** с выходом 70 %.

Схема 2.6.



В кристаллах лиганд **XVIII** существует в 5-пиридил таутомерной форме, подобно незамещенному аналогу (рис 2.3). Молекула лиганда почти плоская: углы между плоскостями пиридинового и пиразольных колец составляют меньше 7° . В кристаллах молекулы **XVIII** связаны в тетрамеры за счет ММВС $\text{N4H4}\cdots\text{N5}$ 2.27(1) Å (N4-H4 0.83(1) Å, $\text{N4}\cdots\text{N5}$ 3.045(2) Å, угол N4H4N5 $155.1(1)^\circ$) (рис. 2.4).

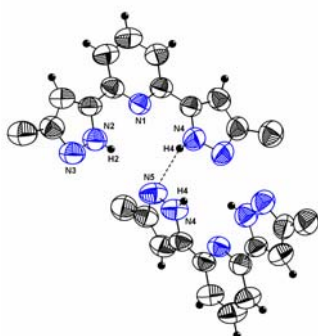


Рис. 2.3. ММВС в кристалле **XVIII**.

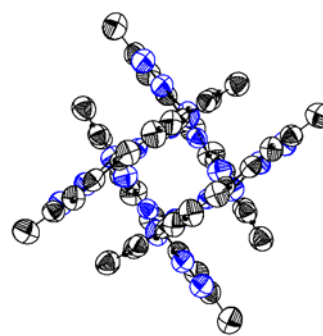


Рис. 2.4. Тетрамеры **XVIII**.

2.2. Синтез и структура комплексов новых трифторметилсодержащих лигандов с *d*-металлами

2.2.1. Комплексы на основе фторалкилсодержащих енаминокетонов

Взаимодействие бидентатного лиганда **VI** с ацетатом Cu(II) приводит к образованию смеси продуктов, а реакция **VII** с ацетатом Cu(II) – к комплексу **VII.1** (выход ~ 20 %) (рис. 2.5). Использование наноразмерных порошков меди и ее оксидов [Cu], полученных газофазным методом¹, позволяет повысить выход комплекса **VII.1** до 70 %. Несмотря на избыток [Cu] порошка в реакционной массе, комплексообразование проходит только по енаминокетонному фрагменту, не затрагивая ацетиленовый. Возможно, это обусловлено понижением донорности C≡C связи в лиганде **VII**, имеющем акцепторный енаминокетонный заместитель. Моделирование взаимодействия [Cu] порошков с производными ацетилена (фенилацетиленом и *трет*-бутилацетиленом) показало, что реакции последних с [Cu] порошками различного фазового состава при комнатной температуре без растворителя ведут к окислительной конденсации и образованию медных комплексов с различными типами координации ионов меди к тройной CC связи.

В комплексе **VII.1** ион меди располагается в центре инверсии, координируя две молекулы лиганда **VII** в *транс*-положении (рис. 2.5). Координационное окружение меди – искаженный квадрат, длина связи Cu–O 1.879(9) Å, длина Cu–N – 2.000(3) Å, угол NCuO 91.12(2)°. Распределение длин C–C

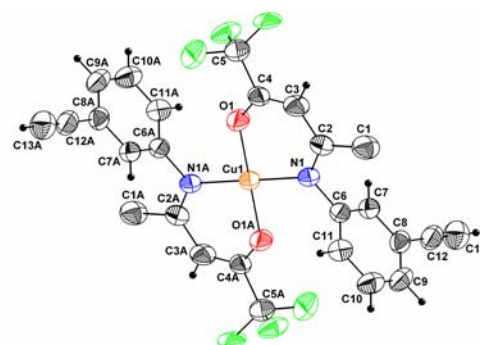


Рис. 2.5. Структура комплекса **VII.1**.

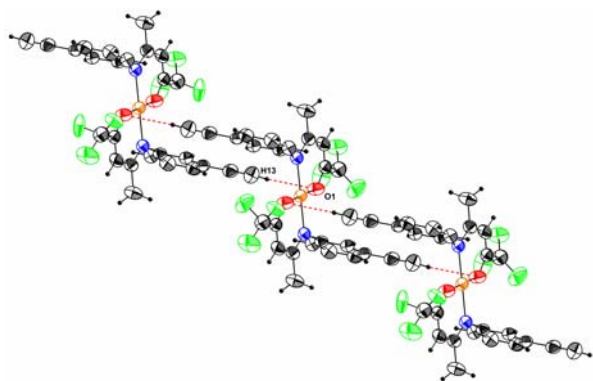


Рис. 2.6. Упаковка молекул **VII.1** в кристалле вдоль оси *c*.

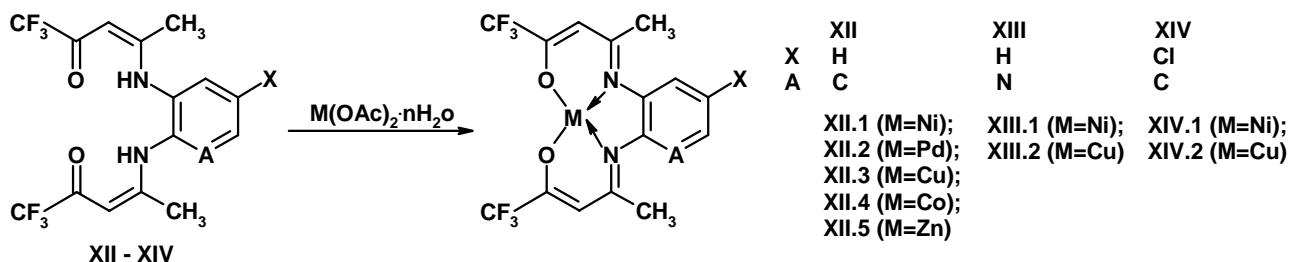
связей в хелатном узле свидетельствует в пользу иминоенолятной формы комплекса **VII.1**: длина связи C4–C3 равна 1.338(2) Å, а C3–C2 – 1.419(8) Å. Плоскость хелатного цикла N₂O₂ располагается под углом 12.66° к параллельным друг другу плоскостям енаминокетонных фрагментов, формируя «лестничную» архитектуру комплекса. Молекулы комплекса в кристалле связаны в бесконечные цепочки вдоль оси *b* через систему укороченных полярных контактов между атомами ≡CH одной молекулы и атомом кислорода соседней молекулы комплекса **VII.1**: ≡CH13...O1 2.69(3)Å (рис. 2.6).

Триденатные лиганды **VIII–XI** с ацетатом никеля (II) не взаимодействуют, а с ацетатом меди (II) дают сложную смесь продуктов.

¹ Образцы наноразмерных порошков меди и её оксидов предоставлены д.х.н. А.Е. Ермаковым, к.х.н. М.А. Уйминым (ИФМ УрО РАН). Автор выражает благодарность за сотрудничество.

Тетрадентатные *бис*(ЕК) **XII-XIV** реагируют с ацетатами Ni(II), Pd(II), Cu(II), Co(II) и Zn(II) с образованием соответствующих моноядерных комплексов **XII.1-XII.5**, **XIII.1,2** и **XIV.1,2** (схема 2.7).

Схема 2.7.



Комплексы **XII.1-XII.3** существуют в иминоенолятной форме и имеют схожую геометрию, отличную от геометрии лиганда **XII** (см. рис. 2.1, 2.7).

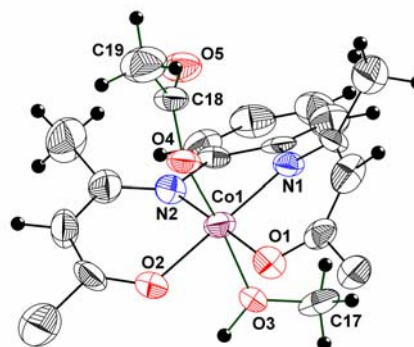
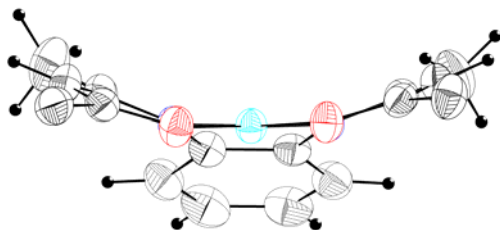


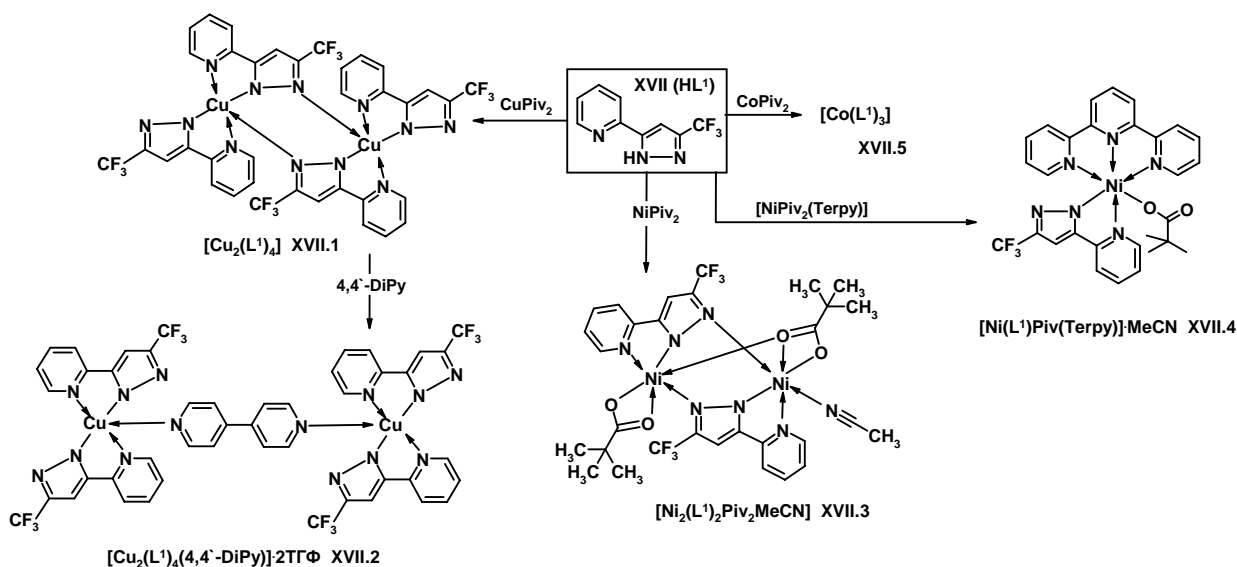
Рис. 2.7. Седловидная конфигурация комплекса **XII.1**. Рис. 2.8. Структура **XII.4** по данным PCA.

Реакция лиганда **XII** с ацетатом Co(II) в метаноле в атмосфере азота дает смесь веществ, которые не удалось идентифицировать, однако эта же реакция в присутствии кислорода воздуха дает кристаллический комплекс **XII.4**, в котором ион Co(III) имеет искаженную октаэдрическую конфигурацию, координируя лиганд **XII**, атомы кислорода ацетат-иона и молекулы метанола. Атомы N и O лиганда расположены в экваториальной плоскости, тогда как атомы кислорода метанола и остатка уксусной кислоты - в вершинах бипирамиды (рис. 2.8).

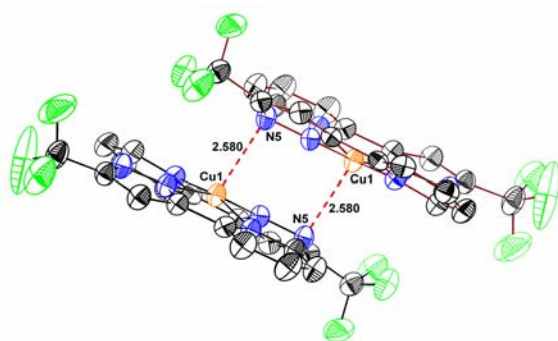
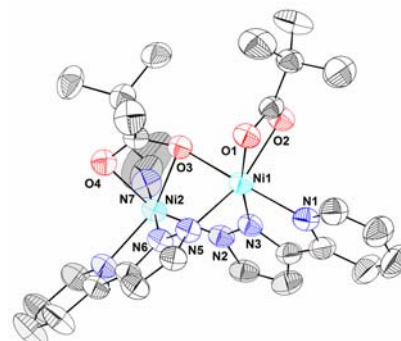
Хромато-масс-спектрометрическое исследование соединений **XII-XIV**, **XII.1,2**, **XIII.1,2** и **XIV.1,2** показало, что разрыв связей в лигандах **XII-XIV** и соответствующих комплексах **XII.1,2**, **XIII.1,2** и **XIV.1,2** проходит сходными путями. В масс-спектрах всех комплексов присутствуют кластеры пиков катионов металлов невысокой интенсивности (до 11 %). В отличие от комплексов с N,N'-алкилиденовым мостиком распад комплексов **XII.1,2**, **XIII.1,2** и **XIV.1,2** не сопровождается разрывом связи C_{Ar}-N.

2.2.3. Комплексы на основе 2-(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридина

N-незамещенные 2-(пиразол-3-ил)- и 2,6-*бис*(пиразол-3-ил)пиридины могут находиться в нейтральной и ионной формах, что определяет их богатые координационные возможности. Ряд новых комплексов Cu(II) и Ni(II), полученных с 2-(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридином **XVII** (**HL**¹) представлен на схеме 2.8.



Взаимодействие лиганда **XVII** (**HL**¹) с пивалатом меди(II) приводит к комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4]$ **XVII.1**, в котором ионы меди имеют искаженное плоско-квадратное окружение (N_4). Фрагменты лиганда почти плоские: углы между плоскостями пиразольного и пиридинового фрагментов (N1N2C1C2C3 и N3C4C5C6C7C8) и (N4N5C10C11C12 и N6C13C14C15C16C17) составляют 4.64° и 6.74° , соответственно. В кристалле молекулы **XVII.1** образуют centrosymmetric димеры посредством взаимных контактов $\text{Cu1} \cdots \text{N5}$ $2.580(5)$ Å (рис. 2.9). При действии на комплекс **XVII.1** 4,4'-дипиридом (**4,4'-DiPy**) образуется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(4,4'\text{-DiPy})] \cdot 2\text{TfF}$ **XVII.2** с пятикоординированным ионом меди.

Рис. 2.9. Центросимметричные димеры комплекса **XVII.1**.Рис. 2.10. Структура комплекса **XVII.3**.

Реакцией лиганда **XVII** с пивалатом никеля получен биядерный комплекс $\text{Ni}(\text{II})$ $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2\text{Piv}_2\text{MeCN}]$ **XVII.3**. Ионы никеля имеют октаэдрическое окружение, координируясь с атомами азота лиганда хелатным способом, одним атомом азота пиразольного фрагмента соседней молекулы лиганда, и атомами кислорода двух пивалатных остатков (рис. 2.10). Взаимодействие лиганда **XVII** с моноядерным комплексом на основе терпиридина $[\text{NiPiv}_2(\text{Terpy})]$ приводит к комплексу $[\text{Ni}(\text{L}^1)\text{Piv}(\text{Terpy})] \cdot \text{MeCN}$ **XVII.4**.

Во всех полученных комплексах лиганд **XVII** находится в анионной форме, что связано с увеличением кислотности NH -группы исходного лиганда благодаря наличию трифторметильного заместителя. В случае комплексов **XVII.1** и **XVII.3** лиганд проявляет и хелатную, и мостиковую координации.

2.2.3. Комплексы на основе 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридина и 2,6-бис(1-фенил-5-трифторметил-1H-пиразол-3-ил)пиридина

N-Фенилзамещенный 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин **XIX** (L^3) может выступать только в качестве η^3 -хелатного, неионогенного лиганда. Взаимодействие **XIX** с безводным $CuCl_2$ приводит к комплексу $[CuL^3Cl_2]$ **XIX.1** (по данным элементного анализа).

Структура комплексов никеля (II) с лигандом **XVIII** определяется природой используемой соли никеля и условиями реакции. Так, взаимодействие лиганда **XVIII** (H_2L^2) с солями никеля сильных кислот (трифлатом/трифторацетатом никеля (II)) приводит к образованию мооядерных комплексов $[Ni(H_2L^2)_2]_2(CF_3SO_3)_4 \cdot 2.5MeCN$ **XVIII.1** и $[Ni(H_2L^2)_2](CF_3COO)_2 \cdot 2.25H_2O$ **XVIII.2**. Кристаллы **XVIII.1** и **XVIII.2** состоят из катиона $\{Ni(H_2L^2)_2\}^{2+}$ и трифторметансульфонатных (трифторацетатных) анионов. В комплексных катионах обоих соединений **XVIII.1** и **XVIII.2** ионы никеля находятся в октаэдрическом окружении, координируя две молекулы нейтрального η^3 -лиганда **XVIII**. Реакция **XVIII** с нитратом никеля (II) в присутствии избытка триэтиламина приводит к четырехъядерному комплексу $[Ni_4(L^2)_4] \cdot 3MeCN$ **XVIII.3** (рис. 2.11), построенному из четырех одинаковых фрагментов, в каждом из которых атом никеля связан с тремя атомами азота дианиона η^3 -лиганда **XVIII**. Ион никеля каждого фрагмента координируется с атомом азота пиразольного цикла соседнего фрагмента по типу «голова к хвосту», образуя макроцикл с металлоостовом в виде бабочки. Взаимодействие **XVIII** с солями никеля таких слабых кислот, как пивалевая и уксусная, приводит к трехъядерному комплексу $[Ni_3(L^2)_3(H_2L^2)] \cdot 3MeCN$ **XVIII.4**, в котором три иона никеля связаны между собой четырьмя молекулами лиганда **XVIII** (рис. 2.12). Своеобразие структуры комплекса **XVIII.4** заключается в реализации разных форм лиганда (нейтральной и дианионной) и различных координационных окружений ионов никеля (плоско-квадратного и октаэдрического). Переметаллирование никелевого комплекса **XVIII.4** ацетатом $Pd(II)$ приводит к комплексу $[Pd_4(L^2)_4] \cdot 3MeCN$ **XVIII.5**, изоструктурному **XVIII.3**. Аналогичный макроциклический четырехъядерный комплекс $[Cu_4(L^2)_4] \cdot 3MeCN$ **XVIII.6** образуется при взаимодействии **XVIII** с пивалатом меди (II).

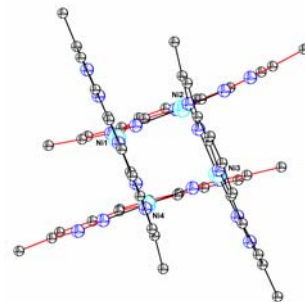


Рис. 2.11. Структура **XVIII.3**.

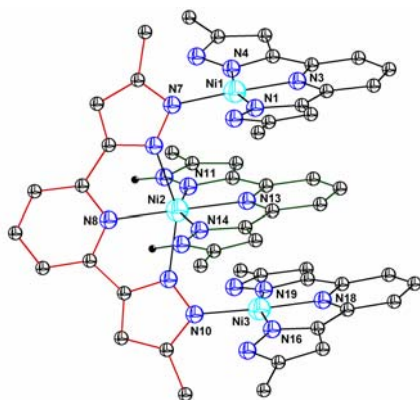


Рис. 2.12. Структура **XVIII.4**.

Своеобразие структуры комплекса **XVIII.4** заключается в реализации разных форм лиганда (нейтральной и дианионной) и различных координационных окружений ионов никеля (плоско-квадратного и октаэдрического). Переметаллирование никелевого комплекса **XVIII.4** ацетатом $Pd(II)$ приводит к комплексу $[Pd_4(L^2)_4] \cdot 3MeCN$ **XVIII.5**, изоструктурному **XVIII.3**. Аналогичный макроциклический четырехъядерный комплекс $[Cu_4(L^2)_4] \cdot 3MeCN$ **XVIII.6** образуется при взаимодействии **XVIII** с пивалатом меди (II).

Образование макроциклических четырехъядерных изоструктурных комплексов **XVIII.3,5,6** связано с природой лиганда **XVIII**. Наличие в структуре лиганда **XVIII** CF_3 -групп обуславливает повышенную кислотность NH групп пиразольных фрагментов и увеличивает льюисовскую кислотность металлоцентров в комплексах. Примеров аналогичных комплексов с нефторированными производными **PzPy** нет.

Комплекс **XVIII.6** разрушается под действием различных органических N-донорных систем (схема 2.9). Взаимодействие с **4,4'-DiPy** и 1,4-диаза-бицикло[2.2.2]октаном (**DABCO**) приводит к координационным полимерам $\{[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(4,4'\text{-DiPy})_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) \cdot \text{MeCN}\}_n$ **XVIII.7** и $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)(\text{DABCO})] \cdot 2\text{MeCN}\}_n$ **XVIII.8**, в которых моноядерные комплексы Cu(II) связаны между собой мостиковыми молекулами **4,4'-DiPy** (или **DABCO**), образуя 1D полимерную цепь. Полимер **XVIII.7** построен по принципу двух чередующихся типов связывания: «голова к голове» и «хвост к хвосту», а полимер **XVIII.8** построен по принципу «голова к хвосту».

Действие 2,2'-дипиридила (**2,2'-DiPy**) и пиридина (**Py**) на комплекс **XVIII.6** приводит к образованию моноядерных комплексов $[\text{Cu}(\text{L}^2)(2,2'\text{-DiPy})]$ **XVIII.9** и $[\text{Cu}(\text{L}^2)\text{Py}_2]$ **XVIII.10**, в которых ионы меди координируются с атомами азота η^3 -лиганда **XVIII**, η^2 -**2,2'-DiPy** или η^1 -**Py** (схема 2.9). N-Донорные лиганды комплекса **XVIII.9** лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях. В результате π -стэкинга (3.273 Å) ароматических фрагментов соседних молекул реализуется кристаллическая упаковка в виде «коридоров» (рис. 2.13).

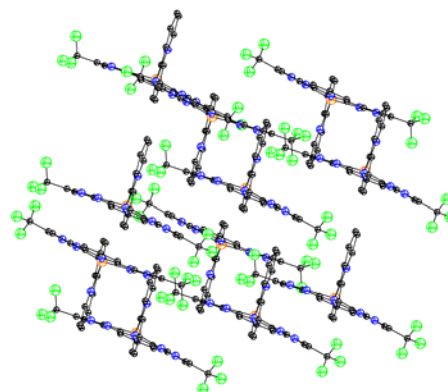


Рис. 2.13. Фрагмент кристаллической упаковки **XVIII.9**.

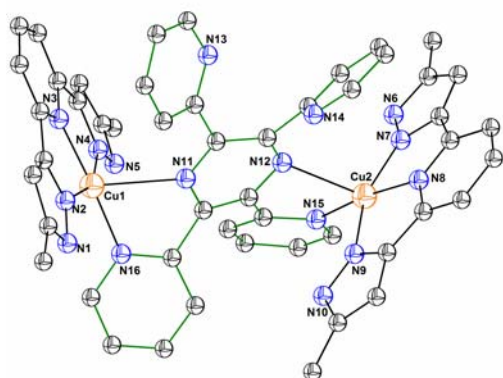


Рис. 2.14. Строение **XVIII.11**.

При действии на комплекс **XVIII.6** 2,3,5,6-тетра-(пиридин-2-ил)пиразином (**Py₄Pzn**) - лигандом, способным формировать две η^3 -хелатные системы, происходит образование биядерного комплекса $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{Py}_4\text{Pzn}) \cdot \text{ТГФ}]$ **XVIII.11** (схема 2.9, рис. 2.14). Мостиковый лиганд **Py₄Pzn** сохраняет свободными два пиридинных фрагмента, что может быть использовано для дальнейшего наращивания металлоостова или создания гетерометаллических соединений. Длина связи меди с атомом азота, занимающим вершину в пирамидальном координационном полиэдре в комплексе **XVIII.11** (Cu1–N11 2.474(9) Å, Cu2–N12 2.406(9) Å) больше длины аналогичной связи (Cu1–N7 2.219(7) Å) в комплексе **XVIII.9**. Это может быть обусловлено наличием свободных объемных пиридинных заместителей у лиганда **Py₄Pzn**, которые создают стерическую напряженность молекулы комплекса, и вызывают удлинение наиболее лабильной связи координационного окружения. Стерическую напряженность мостикового лиганда **Py₄Pzn** иллюстрирует то, что при его взаимодействии с пивалатом меди (II) наряду с образованием комплекса $[\text{Cu}_2\text{Piv}_4(\text{Py}_4\text{Pzn})]$ **XXIII** происходит раскрытие пиразинового цикла и его окисление кислородом воздуха с образованием комплекса **XXIV** (рис. 2.15).

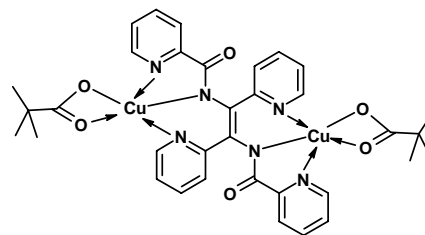
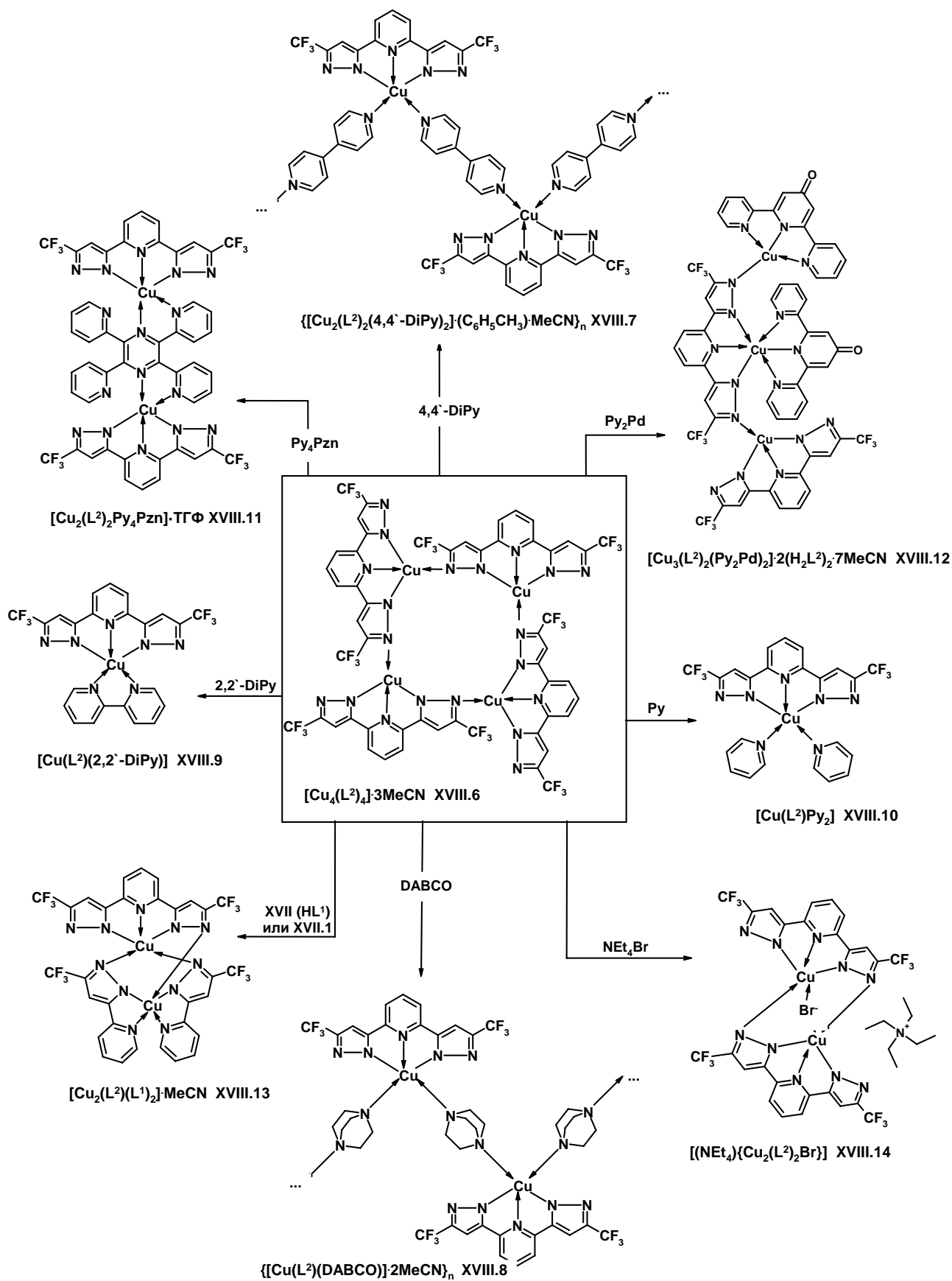


Рис. 2.15. Схема координации ионов меди **XXIV**.

Трансформации четырехъядерного медного (II) комплекса XVIII.6.



Комплекс **XVIII.6** разрушается под действием не только N-донорных *неионогенных* лигандов, но также в результате реакций с N-донорными *ионогенными* лигандами (схема 2.9).

Взаимодействие **XVIII.6** с 2,6-бис(пиридин-2-ил)-4(1*H*)-пиридоном (**Py₂Pd**), η^3 -хелатирующим лигандом, приводит к образованию трехъядерного комплекса $[\text{Cu}_3(\text{L}^2)_2(\text{Py}_2\text{Pd})_2] \cdot (2\text{H}_2\text{L})_2 \cdot 7\text{MeCN} **XVIII.12** (рис. 2.16).$

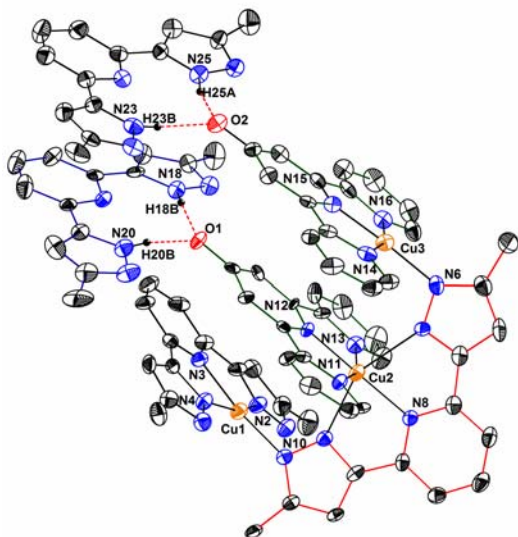


Рис. 2.16. Строение **VIII.12**.

Все три атома меди связаны с одним дианионом μ_3 - $\eta^3:\eta^1:\eta^1$ - **XVIII**, у которого все его пять донорных атомов задействованы в образовании связей с атомами металлов. Центральный атом меди находится в октаэдрическом окружении N_6 , а крайние – в плоско-квадратном N_4 . Интересно отметить, что пятичленные хелатные циклы крайних атомов меди (Cu1, Cu3) образованы разными η^3 -хелатирующими лигандами: дианионом **XVIII** и моноанионом **Py₂Pd**, что обеспечивает общую электронейтральность комплекса. При взаимодействии комплекса **XVIII.6** с лигандом **XVII** или с медным ком-

плексом **XVII.1** образуется биядерный смешаннолигандный комплекс **XVIII.13** (схема 2.9, рис. 2.17).

Для оценки возможности использования комплекса **XVIII.6** в качестве макроциклической кислоты Льюиса была предпринята попытка получения аддукта с бромид-анионом. Однако взаимодействие **XVIII.6** с бромидом тетраэтиламмония приводит к разрушению исходного комплекса с образованием нового биядерного комплекса $[(\text{NEt})_4\{\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2\text{Br}\}]$ **XVIII.14**, состоящего из комплексного аниона и катиона тетраэтиламмония (схема 2.9, рис. 2.18).

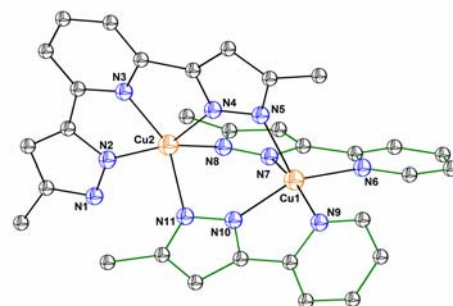


Рис. 2.17. Структура **XVIII.13**.

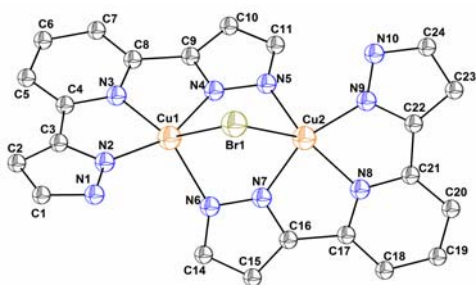


Рис. 2.18. Структура аниона комплекса **XVIII.14**.

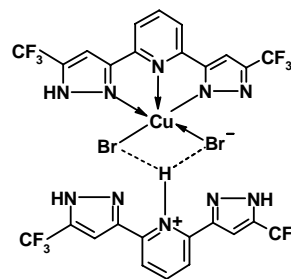


Рис. 2.19. Комплекс **XVIII.16**.

Реакция **XVIII** с безводным бромидом меди в ацетонитриле приводит к необычному мо-
ноядерному комплексу $[(\text{H}_3\text{L}^2)\{\text{Cu}(\text{HL}^2)\text{Br}_2\}]$ **XVIII.16** (рис. 2.19). Структуру **XVIII.16** можно представить как ионную: с анионом $[\text{Cu}(\text{HL}^2)\text{Br}_2]^-$ и катионом $[\text{H}_3\text{L}^2]^+$. Необычный результат реакции может быть связан с природой используемого лиганда: повышенной *NH* кислотностью пиразольных циклов и способностью пиридинового цикла к солеобразованию.

Комплекс **XVIII.6**, имеющий свободные атомы азота пиразольных фрагментов, может быть использован в качестве прекурсора для получения гетерометаллических соединений. Взаимодействие комплекса **XVIII.6** с AgNO_3 приводит к двум типам биметаллических соединений $[\text{Cu}_4\text{Ag}_2(\text{L}^2)_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$ **XVIII.17** и $[\text{Cu}_2\text{Ag}_2(\text{L}^2)_2(\text{NO}_3)_2] \text{MeCN}$ **XVIII.18** (рис. 2.20).

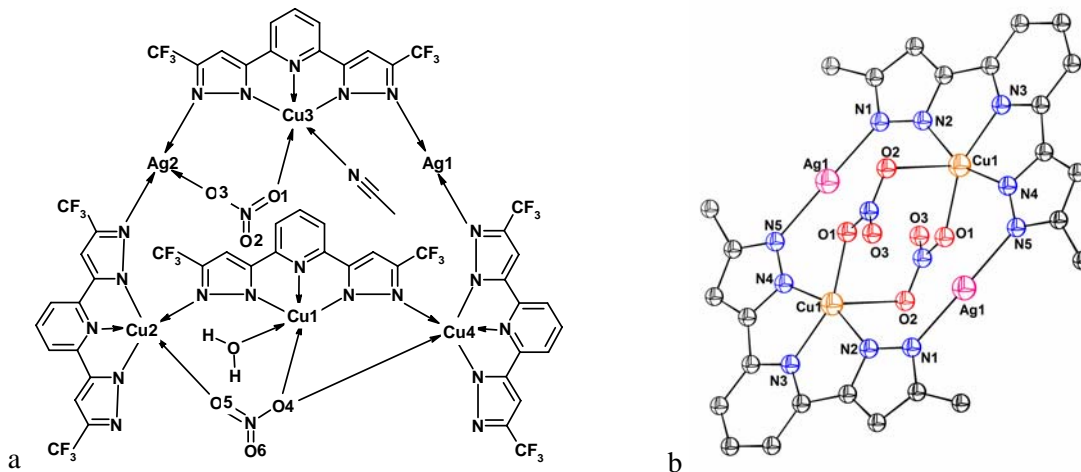


Рис. 2.20. а – схема координации ионов меди в **XVIII.17**; б – структура **XVIII.18**.

Координационно ненасыщенное состояние ионов меди в комплексе **XVIII.6** (к.ч. = 4) может быть одним из факторов, обеспечивающих легкость его перехода в соединения **XVIII.7-XVIII.13**, в которых координационное число меди равно пяти или шести. В разнолигандных комплексах **XVIII.7-11,13,14,16-18** пятикоординированные ионы меди имеют, как правило, искаженную квадратно-пирамидальную геометрию координационного окружения. Искажения координационных полиэдров связаны со способностью лиганда **XVIII** образовывать систему двух конденсированных хелатных циклов с углами N-Cu-N около 79° , тогда как для формирования правильных пирамидальных и октаэдрических полиэдров эти углы должны быть 90° . Характерной чертой кристаллических упаковок комплексов **XVIII.7-11,13,14,16-18** является параллельное расположение частично перекрывающихся (на проекции) ароматических фрагментов, обычно образующих слои или стопки. Трифторметильные заместители формируют периферийные цепи, зигзаги или слои.

Комплексообразование лиганда **XVIII** с пивалатами кобальта, родия и цинка приводит к получению соединений, в которых наряду с анионами исходного лиганда присутствуют пивалатные анионы. Такие соединения могут быть использованы для формирования гетерометаллических систем с атомами щелочных, щелочноземельных металлов или лантаноидов.

При взаимодействиях лиганда **XVIII** с пивалатом $\text{Co}(\text{II})$ происходит окисление ионов кобальта с образованием комплексов кобальта разной структуры: моноядерного $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)] \cdot 3\text{EtOH}$ **XVIII.19** (в смеси «бензол-этанол»), трехъядерного $[\{\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)(\text{HL}^2)\text{Piv}(\text{THF})\}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{L}^2)_2\}] \cdot 4\text{TGF}$ **XVIII.20** (в ТГФ) и четырехъядерного $[\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2(\text{L}^2)_2\text{Piv}_4(\text{OH})_2(\text{MeCN})_2]$ **XVIII.21** (в CH_3CN) комплексов. В комплексе **XVIII.19** ион кобальта координируется с двумя молекулами лиганда, имея октаэдрическое окружение. В кри-

сталлической ячейке комплекса **XVIII.20** независимо кристаллизуются катион и анион. В анионе ион кобальта координируется с двумя молекулами η^3 -лиганда **XVIII**, плоскости которых почти перпендикулярны. В катионе ионы кобальта имеют различное координационное окружение и связаны посредством двух молекул μ_2 - $\eta^3:\eta^1$ -лиганда **XVIII** и пивалат-аниона (рис. 2.21). В комплексе **XVIII.21** ионы кобальта имеют октаэдрическое окружение. Два атома кобальта координируются с тремя атомами азота одной молекулы лиганда, двумя атомами кислорода пивалат-анионов и атомом кислорода гидроксид-иона. Каждый из двух других атомов кобальта координируется с атомом азота пиразольного фрагмента лиганда, атомом азота молекулы ацетонитрила и атомами кислорода двух пивалат-анионов и двух гидроксид-ионов (рис. 2.22).

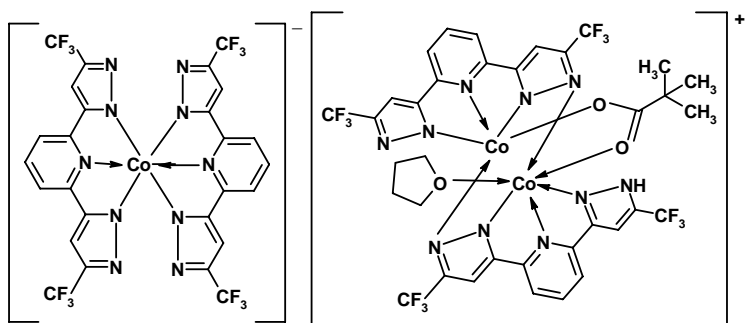


Рис. 2.21. Схема координации ионов кобальта в комплексе **XVIII.20**.

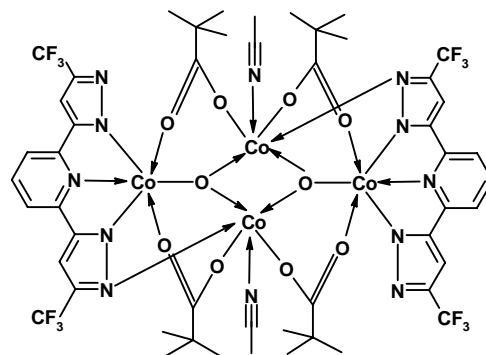


Рис. 2.22. Координация ионов кобальта в комплексе **XVIII.21**.

Взаимодействие **XVIII** с пивалатом цинка приводит к комплексу $[\text{Zn}_2(\text{L}^2)(\text{HL}^2)(\text{Piv})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ **XVIII.22**, в котором ионы цинка находятся в координации пять за счет дополнительной связи с пивалат-анионом (рис. 2.23). Взаимодействие **XVIII** с пивалатом родия приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Rh}_2(\text{HL}^2)(\text{H}_2\text{L}^2)\text{Piv}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$ **XVIII.23** (рис. 2.24). В отличие от комплексов **XVIII.1-XVIII.22** в комплексе **XVIII.23** обе молекулы лиганда **XVIII** являются бидентатными.

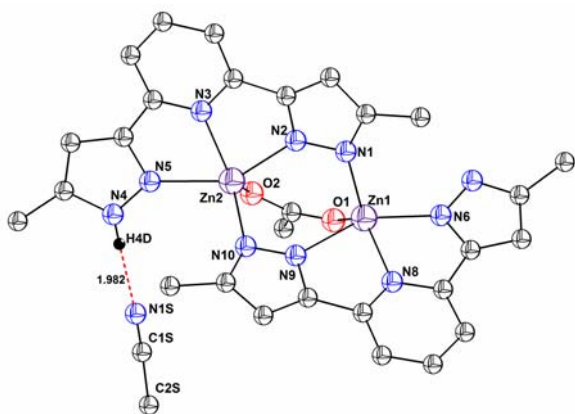


Рис. 2.23. Структура **XVIII.22**.

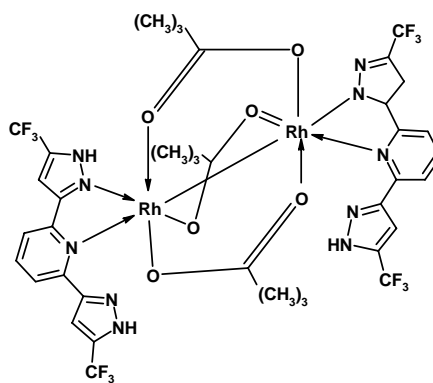


Рис. 2.24. Координация ионов родия в **XVIII.23**.

Анализ структурных данных показал, что в комплексах 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридина **XVIII.1-XVIII.23** лиганд существует в различных ионных формах, в том числе в дианионной, которая для комплексов с нефторированными производными **Pz₂Py** не наблюдается. Характерная для этого класса лигандов тридентатная координация (η^3 -) наблюдается для всех возможных ионных форм этого лиганда (нейтральной, моноанионной и дианионной). В

комплексе Rh(II) **XVIII.23** 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридин проявляет нетипичную бидентатную координацию (η^2 -). Кроме того, в полученных комплексах реализуются различные варианты мостиковой координации (μ_2 - η^3 : η^1 , μ_3 - η^3 : η^1 : η^1). Для всех комплексов с тридентатной хелатной координацией лиганда **XVIII**, вне зависимости от ионной формы лиганда, длина связи M–N_{py} короче M–N_{pz} на 0.01 – 0.31 Å. Наблюдаемое соотношение обозначенных длин связей является характерным для комплексов металлов с лигандами такого типа и связано с жестким плоским строением используемого лиганда. Исключением является биядерный комплекс Cu(II) **XVIII.14**, в котором средняя длина связи Cu–N_{py} составляет 1.992 Å, а Cu–N_{pz} – 1.960 Å. По-видимому, это обусловлено стерическим фактором: координационные полиэдры атомов меди имеют общую вершину (рис. 2.18). Расстояния M...M в полученных комплексах варьируются в диапазоне 2.471(2) – 4.043(2) Å.

2.3. Электрохимические, магнитные и ЭПР исследования полученных комплексов

2.3.1. Электрохимические свойства 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридина и его Ni(II) и Cu(II) комплексов²

Наличие полиметаллического металлоостова с мостиковым лигандом, склонным к делокализации электронной плотности, предполагает возможность появления необычных электрохимических свойств. Лиганд **XVIII** необратимо окисляется при высоком анодном потенциале в одну двухэлектронную стадию. В катодной области нейтральный лиганд восстанавливается в две последовательные одноэлектронные стадии.

Таблица 2.2.

Электрохимические характеристики соединений **XVIII**, **XVIII.2**, **XVIII.3**, **XVIII.4** и **XVIII.6** ($V = 0.2$ В/с, Ag/AgCl/KCl, $C = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, Pt, Ar, 0.1 М Bu₄NClO₄).

Соединение	E _{па1} , В	-E _{пк1} , В	-E _{пк2} , В	-E _{пк3} , В	-E _{пк4} , В
XVIII ¹	2.26	1.42	1.62	-	-
XVIII.2 ²	-	0.91	1.56	1.84	-
XVIII.3 ¹	-	0.93*	1.23*	1.64	-
XVIII.3 ²	-	0.78*	1.54*	1.82	-
XVIII.4 ¹	1.71, 2.25	0.93	1.23	-	-
XVIII.4 ²	-	1.52	1.86	-	-
XVIII.6 ¹	-	0.32	0.94	1.20	1.64

Растворитель для исследований: ¹ – ацетонитрил, ² – ДМФА;

E_{па} – потенциал анодного пика; E_{пк} – потенциал катодного пика;

* E_{1/2} – значения потенциалов полувольты восстановления для обратимых процессов.

Комплексы лиганда **XVIII**, как правило, не проявляют редокс-активности в анодной области, за исключением трехъядерного комплекса Ni(II) **XVIII.4**, для которого в этой области наблюдаются две редокс-стадии: двухэлектронное окисление металлоцентров с генерацией $[\text{Ni}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{L}^2)]^{2+}$ и окисление нейтрального лиганда. В катодной области для комплексов лиганда **XVIII** (кроме **XVIII.3**) характерны стадии необратимого восстановления. Так, трехъ-

² Электрохимические исследования проведены к.х.н., н.с. И.В. Смоляниновым (Южный научный центр). Автор выражает благодарность за сотрудничество.

дерный комплекс никеля **XVIII.4** последовательно восстанавливается по металлоцентрам с образованием смешанновалентного соединения $[\text{Ni}^{\text{I}}_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^2)_3(\text{H}_2\text{L}^2)]^{2-}$. В случае комплекса **XVIII.2** хорошая донорная способность атома кислорода и высокая диэлектрическая проницаемость ДМФА, вероятно, способствуют его диссоциации и разрушению. Для четырехъядерного комплекса меди **XVIII.6** наблюдаются четыре катодных процесса сопровождающихся выделением нуль-валентной меди. Четырехъядерный комплекс никеля **XVIII.3** в отличие от изоструктурного комплекса меди **XVIII.6** восстанавливается в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии с образованием устойчивых во времени эксперимента ЦВА моно- и дианионных комплексов. Потенциалы восстановления комплекса никеля **XVIII.3** смещены по сравнению с медным аналогом **XVIII.6**, что обусловлено природой металла.

2.3.2. Магнитные и ЭПР исследования полученных комплексов³

Магнитные измерения проведены для комплексов **ХП.3**, **XVII.1**, **XVIII.3** и **XVIII.6**. Комплексы **ХП.3**, **XVII.1**, **XVIII.3** демонстрируют парамагнитные свойства, а для **XVIII.6** в интервале температур 300 – 2 К наблюдается монотонное уменьшение $\mu_{\text{эфф}}$, достигая остаточной величины $\mu_{\text{эфф}}=0.15\mu_{\text{В}}$, что характерно для кластерных систем с антиферромагнитным упорядочением.

Данные ЭПР исследований комплексов **ХП.3**, **XVII.1**, **XVIII.6**, **XVIII.7**, **XVIII.11**, **XVIII.13**, **XVIII.14**, **XVIII.16** согласуются с магнитными измерениями и данными РСА, значения g-фактора лежат в диапазоне 2.04 – 2.28.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные методы синтеза фторированных енаминокетонов, содержащих у атома азота заместители, увеличивающие цепь сопряжения и создающие дополнительные возможности для координации ионов металлов.
 - Впервые получены фторированные енаминокетоны, содержащие у атома азота заместители с тройными связями: 1,1,1-трифтор-4-(проп-2-инил-1-амино)пент-3-ен-2-он и 4-(3-этинилфениламино)-1,1,1-трифтор-пент-3-ен-2-он.
 - Показано, что взаимодействие 1,1,1-трифторпентан-2,4-диола или 1,1,1-трифтор-4-метоксипент-3-ен-2-она с диаминолеонитрилом не зависит от мольных соотношений реагентов и приводит к продукту конденсации только по одной аминогруппе диаминолеонитрила.
 - Разработаны методы направленного синтеза три- и тетраденатных 1,3-енаминокетонов с N,N'-ареновым спейсером на основе 1,1,1-трифторпентан-2,4-диола.

³ Магнитные и ЭПР исследования выполнены н.с. Д.В. Стариченко, к.ф.-м.н., с.н.с. Ю.Н. Швачко, к.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Королевым (ИФМ УрО РАН, центр ЭПР-спектроскопии) и к.ф.-м.н., с.н.с. М.В. Фединым (Институт «Международный томографический центр» СО РАН). Автор выражает благодарность за сотрудничество.

2. Выявлено необычное направление взаимодействия 1,3-дикетонов с 1,2-диаминоаренами в присутствии триэтилбората, проходящее с участием метильной группы в качестве С-нуклеофила и приводящее к функционализированным пиридинам.
3. Разработана эффективная методика синтеза 2,6-бис(4,4,4-трифторбут-1,3-дион-1-ил)пиридина, позволяющая получать целевой продукт с выходом ~ 90 %. На его основе получены новые фторсодержащие гетероциклические N-донорные полидентатные лиганды: 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин и 2,6-бис(1-фенил-5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин.
4. Впервые получены и охарактеризованы (ИК, ЯМР ^1H , ^{19}F и ^{13}C спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, РСА) комплексы Ni(II), Cu(II), Pd(II) и Zn(II) с тетрадентатными 1,3-енаминокетонами, имеющими N,N'-ареновый спейсер. Показано, что комплексы 1,2-бис(5,5,5-трифтор-4-оксопент-2-ен-2-амино)бензола с Ni(II), Cu(II) и Pd(II) имеют схожую геометрию и находятся в иминоенолятной форме.
5. Исследовано комплексообразование 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина с ионами Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Rh(II):
 - Показано, что данный лиганд проявляет различные координационные моды, не характерные для нефторированного аналога;
 - Установлено, что 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридин с ионами Ni(II), Cu(II) и Pd(II) образует изоструктурные макроциклические четырехъядерные комплексы с плоско-квадратным окружением иона металла;
 - Определены факторы, влияющие на образование комплексов Ni(II) и Cu(II) разной ядерности.
6. Показано, что трансформации нового четырехъядерного макроциклического медного комплекса 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина под действием различных N-донорных лигандов и солей металлов являются эффективным путем формирования разнолигандных и гетерометаллических комплексов.
7. Установлены закономерности электрохимического и магнитного поведения большинства Ni(II) и Cu(II) комплексов:
 - Показано, что четырехъядерный Ni(II) комплекс 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина восстанавливается в две последовательные обратимые одноэлектронные стадии с образованием моно- и дианионных комплексов;
 - Обнаружено, что в четырехъядерном Cu(II) комплексе 2,6-бис(5-трифторметил-1*H*-пиразол-3-ил)пиридина наблюдаются антиферромагнитные корреляции уже при комнатной температуре и формирование при $T \sim 30$ К антиферромагнитного кластера.

Основное содержание работы отражено в следующих работах

Обзоры.

1. В.И. Филякова, Д.Л. Чижов, Е.Ф. Хмара, В.Н. Чарушин. Хелатные комплексы фторалкилсодержащих енаминокетонов // Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева – 2009. – Т. LIII. – № 1. – С. 44-53.
2. Н.С. Болтачева, В.И. Филякова, Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.Н. Чарушин. Синтез и строение фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов лития // Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева – 2009. – Т. LIII. – № 1. – С. 54-63.

Статьи.

3. Д.Л. Чижов, Е.Ф. Хмара, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин. Синтез и строение Ni(II), Pd(II) и Cu(II) комплексов 1,2-бис(5,5,5-трифтор-4-оксопент-2-ен-2-амино)бензола // Ж. структ. химии – 2010. – Т. 51. – С. 326-333.
4. Е.Ф. Хмара, В.И. Филякова, А.Е. Ермаков, С.К. Rhee, В.Н. Чарушин. Нанопорошки на основе меди и ее оксидов в окислительной конденсации фенилацетилен и *трет*-бутилацетилен // Журнал общей химии – 2007. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 439-443.
5. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.Г. Харчук, М.А. Уймин. Спектральное проявление активных центров на поверхности наноразмерного оксида меди // Аналитика и контроль – 2005. – Т. 9. – № 4. – С. 423-427.
6. Е.Ф. Хмара, О.А. Кузнецова, В.И. Филякова, О.В. Корякова. Нанопорошки на основе меди и ее оксидов в реакциях с производными ацетилен // В кн. «Актуальные проблемы органического синтеза и анализа». – Екатеринбург, 2007. – С. 128-133.

Тезисы докладов международных конференций:

7. Е.Ф. Хмара, П.А. Слепухин, О.А. Кузнецова, В.И. Филякова, О.В. Корякова, В.Н. Чарушин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин. Синтез и строение медного кластера *трет*-бутилацетилен. Тезисы докладов III международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики». Иваново. 2006. С. 84
8. P.A. Slepukhin, E.F.Khmara, O.A. Kuznetsova, V.I. Filyakova, O.V. Koryakova, A.Ye. Yermakov, M.A. Uimin, V.N. Charushin. Synthesis and structure of *tert*-butylacetylene copper cluster. Vth conference on cluster's chemistry and polynuclear compounds. Clusters-2006. Astrakhan. P. 97.
9. E. Khmara, D. Chizhov, V. Filyakova, P. Slepukhin and V. Charushin. Synthesis and structure copper, nickel and cobalt complexes of 1,2-bis(5,5,5-trifluoro-4-oxo-pent-2-en-2-amino)benzene Book of abstracts international conference on organometallic and coordination chemistry. Nizhny Novgorod. 2008. P. 45.
10. Е.Ф. Хмара, Д.Л. Чижов, В.И. Филякова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин, А.А. Сидоров, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко. Полиядерные комплексы некоторых металлов с 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3-ил)пиридином. Тезисы докладов IV международной конференции “Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики”. Екатеринбург. 2008. С. 49.
11. В.И. Филякова, Д.Л. Чижов, Е.Ф. Хмара, Н.С. Болтачева, В.Н. Чарушин. Фторалкилсодержащие енаминокетоны. Международная конференция по органической химии “Химия соединений с кратными углерод-углеродными связями”. Санкт-Петербург. 2008. С. 77.
12. E.F. Khmara, D.L. Chizhov, A.A. Sidorov, G.G. Alexandrov, V.I. Filyakova, G.L. Rusinov, I.L. Eremenko, V.N. Charushin. Copper complexes of 2,6-bis(5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine. Тезисы докладов XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург. 2009. С. 407.
13. Д.Л. Чижов, Е.Ф. Хмара, Д.С. Ячевский, П.А. Слепухин, В.И. Филякова, В.Н. Чарушин. Новые фторсодержащие хелатирующие лиганды. Тезисы докладов XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии. Санкт-Петербург. 2009. С. 537.

Тезисы докладов российских конференций:

14. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.И. Филякова, Н.С. Карпенко, О.Г. Хомутов. Сравнительное исследование строения R^F-содержащих дикетонов и их Li-енолятов методом ИК спектроскопии. Тезисы докладов XIV Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. 2003. С. 213-215.

15. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.И. Филякова, Н.С. Карпенко. Исследование строения фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов лития. Тезисы докладов XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2004. С. 16-17.
16. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.И. Филякова, Н.С. Карпенко. Физико-химические исследования строения фторалкилсодержащих 1,3-дикетонатов лития. Тезисы докладов VII молодежной научной школы-конференции по органической химии. Екатеринбург. 2004. С. 201.
17. Е.Ф. Хмара, Э.И. Юрьева, С.Э. Попов, О.В. Корякова, Н.С. Карпенко, В.И. Филякова. Теоретический расчет и экспериментальные исследования ИК спектров молекул 1-фенил-4,4-дифторбутандиона лития и бензола. Тезисы докладов IV Всероссийской конференции по химии кластеров (КЛАСТЕРЫ 2004) «Полиядерные системы и активация малых молекул». Иваново. 2004. С.152-154.
18. Е.Ф. Хмара, О.А. Кузнецова, В.И. Филякова, А.Е. Ермаков. Окислительные конденсации фенилацетилена и *трет*-бутилацетилена с участием нанопорошков на основе меди и ее оксидов. Тезисы докладов Демидовских чтений на Урале (первый российский научный форум). Екатеринбург. 2006. С. 207.
19. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, В.Г. Харчук, М.А. Уймин. Спектральное проявление активных центров на поверхности наноразмерного оксида меди. Тезисы докладов Демидовских чтений на Урале (первый российский научный форум). Екатеринбург. 2006. С. 209.
20. Е.Ф. Хмара, О.В. Корякова, О.А. Кузнецова, В.И. Филякова, М.А. Уймин. Исследование продуктов взаимодействий нанопорошков на основе меди и ее оксидов с производными ацетилена методами колебательной спектроскопии. Тезисы докладов XVIII Уральской конференции по спектроскопии. Новоуральск. 2007. С. 134 – 136.
21. Е.Ф. Хмара, А.А. Сидоров, Д.Л. Чижов, Г.Г. Александров, М.А. Кискин, К.Л. Токарев, В.И. Филякова, Г.Л. Русинов, И.Л. Еременко, В.Н. Чарушин, М.В. Федин. Комплексы Ni(II), Cu(II) и Pd(II) 2,6-бис(5-трифторметилпиразол-3ил)пиридина: синтез, строение и свойства // VI всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров. Казань. 2009. С 77.

*Выражаю глубокую признательность директору ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, академику **Чарушину Валерию Николаевичу**, научному консультанту ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН, академику **Чупахину Олегу Николаевичу** и заведующему лабораторией координационных соединений платиновых металлов ИОНХ им. Н.С. Курнакова, академику **Еременко Игорю Леонидовичу** за содействие в процессе выполнения работы.*

*Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. **Филяковой Вере Ивановне** за руководство и постоянную поддержку в выполнении и написании данной работы и научному консультанту д.х.н. **Сидорову Алексею Анатольевичу** за помощь в планировании исследований и обсуждении результатов.*

*Выражаю глубокую благодарность к.х.н. **Чижову Дмитрию Леонидовичу** за постоянное внимание, ценные советы и консультации, помощь в выполнении и написании данной работы.*

*Выражаю благодарность к.х.н. **Русинову Геннадию Леонидовичу** за внимание и участие в данной работе.*

*Огромное спасибо сотрудникам ИОНХ им. Н.С. Курнакова к.х.н. **Александрову Григорию Григорьевичу** и к.х.н. **Кискину Михаилу Александровичу** за проведение РСА.*

Большое спасибо сотрудникам Центра коллективного пользования ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН за проведение физико-химических исследований и всем сотрудникам лаборатории гетероциклических соединений ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН за помощь при выполнении работы.

